

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 13 September 2000 (13.09.00)	
International application No. PCT/EP00/00091	Applicant's or agent's file reference M/39310-PCT
International filing date (day/month/year) 07 January 2000 (07.01.00)	Priority date (day/month/year) 08 January 1999 (08.01.99)
Applicant DREHER, Stefan et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

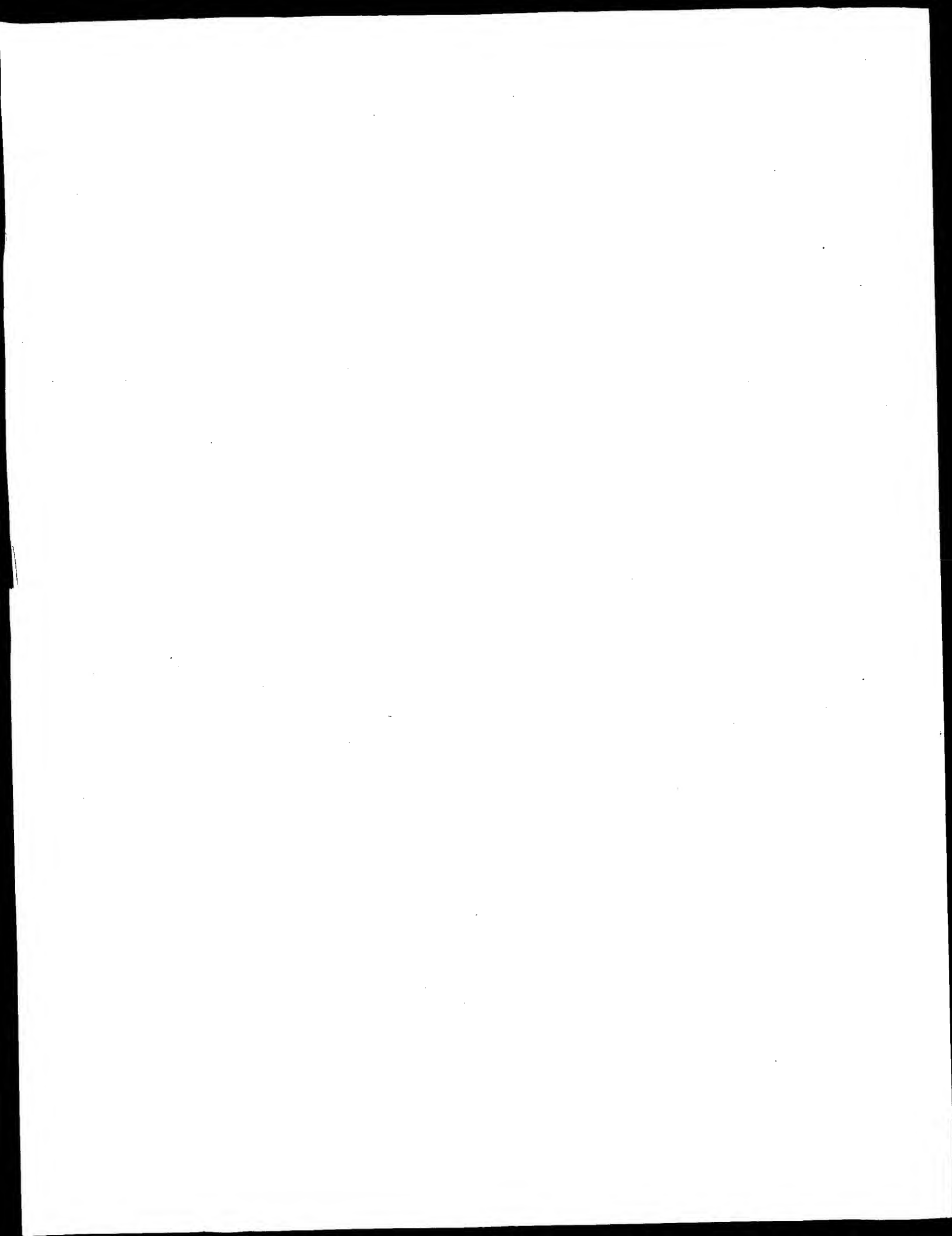
☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
31 August 2000 (31.08.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☐ was
☒ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer S. Mafla Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--



PCTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08F 265/00, 2/20, C04B 26/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/40627 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Juli 2000 (13.07.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00091 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. Januar 2000 (07.01.00) (30) Prioritätsdaten: 199 00 460.9 8. Januar 1999 (08.01.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DREHER, Stefan [DE/DE]; Am Herzel 48, D-67433 Neustadt (DE). RECK, Bernd [DE/DE]; Beim Bergtor 14, D-67269 Grünstadt (DE). SEUFERT, Michael [DE/DE]; Wellsring 32, D-67098 Bad Dürkheim (DE). PFAFF, Christian [DE/DE]; Böhlstrasse 8, D-67433 Neustadt (DE). (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, D-81679 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
(54) Title: POLYMER DISPERSIONS (54) Bezeichnung: POLYMERDISPERSIONEN (57) Abstract <p>The invention relates to a polymer dispersion containing i) polymer particles which consist of units of ethylenically unsaturated monomers and are dispersed in an aqueous medium; ii) a water-soluble polymer polyelectrolyte which on a polymer skeleton carries a plurality of ionic groups having the same charging properties or groups which can be ionized such that they form such groups; and iii) an ionic tenside which carries an ionic group having the opposite charging properties of the polymer polyelectrolyte or a group which can be ionized such that it forms such a group. The polymer dispersion can be coagulated by simple dilution with water.</p> (57) Zusammenfassung <p>Beschrieben wird eine Polymerdispersion, enthaltend i) in einem wässrigen Medium dispergierte Polymerpartikel aus Einheiten ethylenisch ungesättigter Monomere, ii) einen wasserlöslichen polymeren Polyelektrolyten, der entlang eines polymeren Gerüsts eine Vielzahl ionischer Gruppen einheitlichen Ladungscharakters oder hierzu ionisierbarer Gruppen trägt, und iii) ein ionisches Tensid, das eine ionische Gruppe mit zu dem polymeren Polyelektrolyten entgegengesetztem Ladungscharakter oder eine hierzu ionisierbare Gruppe trägt. Die Polymerdispersion kann durch einfaches Verdünnen mit Wasser koaguliert werden.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU of the PCT
Patentanwälte
Kinzebach & Partner

To:

Eing. 10. April 2000

KINZEBACH, Werner
Kinzebach & Partner
Sternwartstrasse 4
D-81679 München
ALLEMAGNE

Sternwartstr. 4 D-81633 München

Date of mailing (day/month/year) 03 April 2000 (03.04.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference M/39310-PCT	
International application No. PCT/EP00/00091	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	International filing date (day/month/year) 07 January 2000 (07.01.00) Priority date (day/month/year) 08 January 1999 (08.01.99)

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
08 Janu 1999 (08.01.99) ✓	199 00 460.9 ✓	DE	15 Marc 2000 (15.03.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Juan Cruz

Telephone No. (41-22) 338.83.38



PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

Date of mailing (day/month/year) 13 July 2000 (13.07.00)		To: KINZEBACH, Werner Kinzebach & Partner Sternwartstrasse 4 D-81679 München ALLEMAGNE	
Applicant's or agent's file reference M/39310-PCT		Patentanwälte Reitstötter, Kinzebach & Part. Eing. 24. Juli 2000 Sternwartstr. 4 D-81633 München	
IMPORTANT NOTICE			
International application No. PCT/EP00/00091	International filing date (day/month/year) 07 January 2000 (07.01.00)	Priority date (day/month/year) 08 January 1999 (08.01.99)	
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
AU,CN,JP,KP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
AE,AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,EA,EE,EP,ES,FI,GB,GD,GE,
GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,
OA,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW
The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).
3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
13 July 2000 (13.07.00) under No. WO 00/40627

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35 Form PCT/IB/308 (July 1996)	Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.83.38
---	---



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AM DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts M/39310-PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/00091	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 07/01/2000
(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 08/01/1999	
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.	

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2.



Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3.



Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F265/00 C08F2/20 C04B26/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97 15616 A (RHONE POULENC CHIMIE) 1. Mai 1997 (1997-05-01) Seite 2, Zeile 23 - Zeile 26 Seite 3, Zeile 32 - Zeile 33 Seite 6, Zeile 12 - Zeile 32 Seite 7, Zeile 13 - Zeile 19 Seite 9, Zeile 3 - Zeile 21 Seite 10, Zeile 13 - Zeile 18; Beispiele --- -/--	1-13

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Mai 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/05/2000

 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Iraegui Retolaza, E



C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 97 15617 A (GUERIN GILLES ;MORVAN MIKEL (FR); RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 1. Mai 1997 (1997-05-01) Seite 3, Zeile 1 - Zeile 14 Seite 5, Zeile 21 - Zeile 22 Seite 7, Zeile 9 - Zeile 18 Seite 7, Zeile 32 -Seite 8, Zeile 16 Seite 9, Zeile 4 - Zeile 5 Seite 9, Zeile 36 - Zeile 37 Seite 10, Zeile 25 - Zeile 32 Seite 12, Zeile 1 - Zeile 6; Beispiel 3 -----</p>	1-13
A	<p>WO 94 05896 A (BASF CORP ;BASF AG (DE)) 17. März 1994 (1994-03-17) Ansprüche -----</p>	1-13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

/EP 00/00091

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9715616 A	01-05-1997	FR 2740462 A	30-04-1997
		AU 7306996 A	15-05-1997
		BR 9611251 A	30-03-1999
		CA 2232363 A	01-05-1997
		CN 1200746 A	02-12-1998
		CZ 9801234 A	16-09-1998
		EP 0857189 A	12-08-1998
		HU 9900311 A	28-05-1999
		JP 10512323 T	24-11-1998
		NO 981834 A	25-06-1998
		PL 326362 A	14-09-1998
		SK 52198 A	09-09-1998
		US 5922796 A	13-07-1999
WO 9715617 A	01-05-1997	FR 2740461 A	30-04-1997
		AU 7306896 A	15-05-1997
		BR 9611249 A	04-05-1999
		CA 2232370 A	01-05-1997
		CN 1200747 A	02-12-1998
		CZ 9801235 A	16-09-1998
		EP 0857190 A	12-08-1998
		HU 9900332 A	28-05-1999
		JP 2989273 B	13-12-1999
		JP 11500178 T	06-01-1999
		NO 981833 A	24-06-1998
		PL 326361 A	14-09-1998
		SK 52298 A	09-09-1998
WO 9405896 A	17-03-1994	US 5262452 A	16-11-1993
		US 5252128 A	12-10-1993
		US 5258428 A	02-11-1993
		EP 0656987 A	14-06-1995
		NO 950851 A	03-03-1995
		US 5300542 A	05-04-1994
		US 5401786 A	28-03-1995



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference M/39310-PCT		FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/00091	International filing date (day/month/year) 07 January 2000 (07.01.00)	Priority date (day/month/year) 08 January 1999 (08.01.99)	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 265/00			
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT			

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

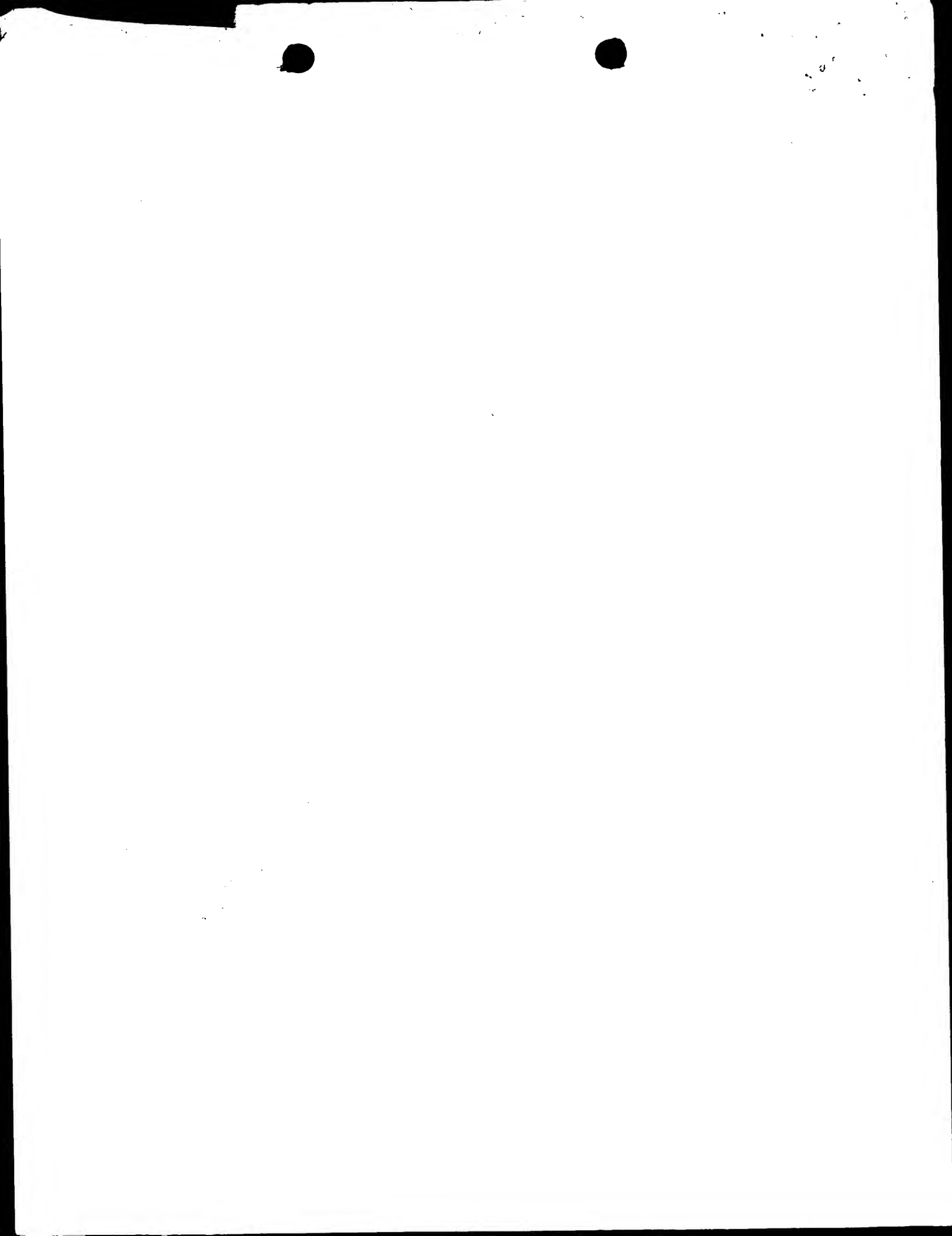
These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

RECEIVED
MAY 08 2002
TC 1700

Date of submission of the demand 07 August 2000 (07.08.00)	Date of completion of this report 18 September 2000 (18.09.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/00091

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☐ the description, pages 1-30, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the claims, Nos. 1-13, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/00091

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

D1: WO-A-97/15616

D2: WO-A-97/15617

1. Documents D1 and D2 describe powder compositions containing a film-forming polymer comprising an ethylenically unsaturated monomer, a non-ionic surfactant and at least one polyelectrolyte selected from the family of weak acids. These compositions are produced by drying corresponding emulsions (see page 2, lines 21-26; page 3, lines 32 and 33; page 6, lines 13-32; page 7, lines 13-19; page 9, lines 3-21; page 10, lines 13-18; and the examples of D1; page 3, lines 1-14; page 5, lines 21 and 22; page 7, lines 17 and 18; page 7, line 32 - page 8, line 15; page 9, lines 4, 5, 36 and 37; page 10, lines 25-32; page 12, lines 1-6; and Example 3 of D2).

The essential difference from the present application consists in that the ionic surfactant and the polyelectrolyte bear opposite charges in the application.

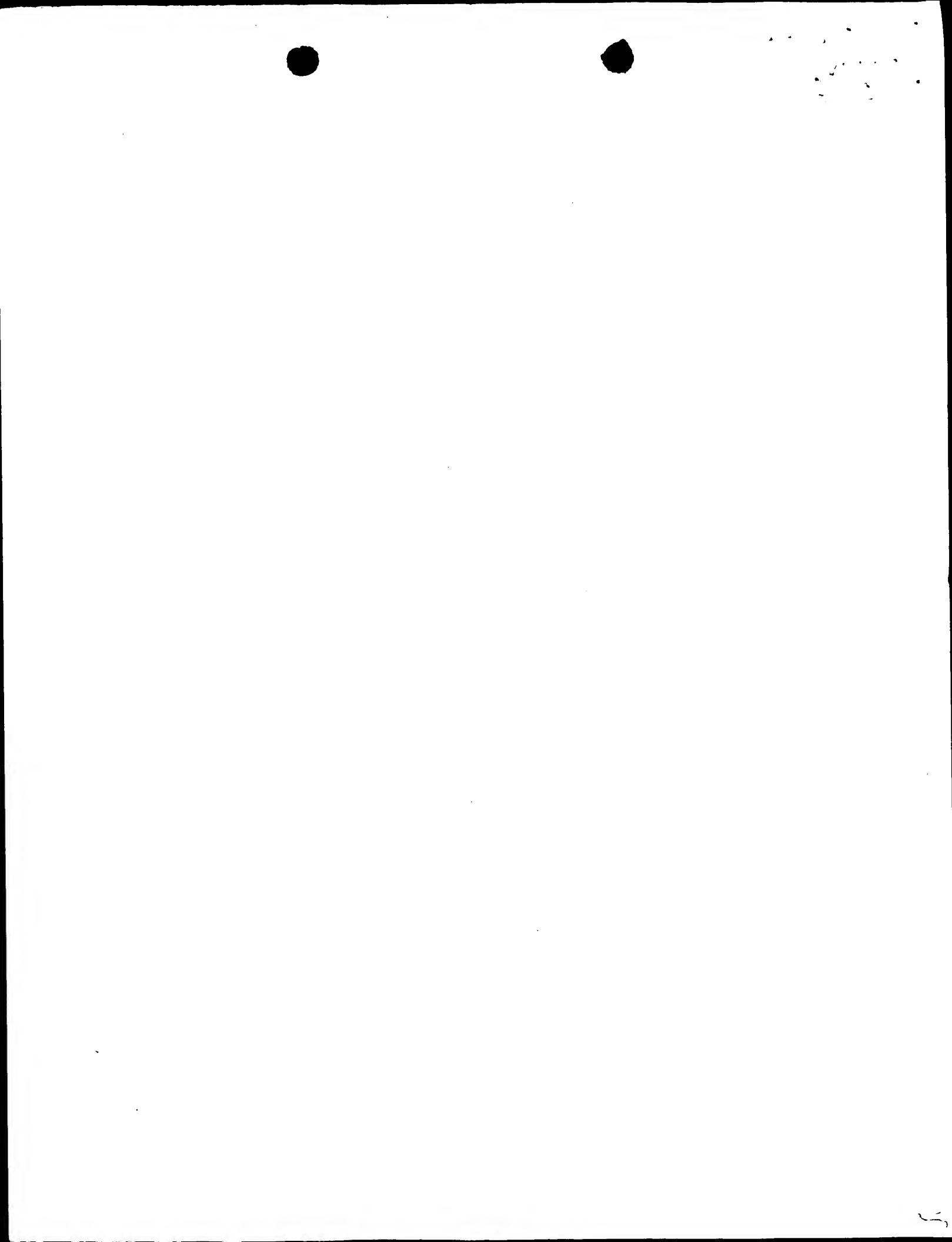
Claim 1 therefore appears to be novel (PCT Article 33(2)).

2. The present invention addresses the problem of providing a polymer dispersion that can be coagulated by

being simply diluted in water and that shows at the same time high shearing and electrolyte stability. This problem can be considered to be solved by the production of compositions by radical polymerisation of at least one ethylenically unsaturated monomer in the presence of the polymer electrolyte and ionic surfactant as per Claim 1, the ionic surfactant and the polymer electrolyte bearing opposite charges. This solution was not obvious to a person skilled in the art. The subject matter of Claim 1 therefore appears to involve an inventive step and to meet the requirement of PCT Article 33(3).

3. Claim 1 also appears to meet the requirements of PCT Article 33(4).

4. Claims 2-13 also appear to be permissible under PCT Article 33.

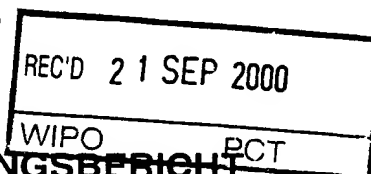


VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts M/39310-PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA.410)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/00091	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 07/01/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 08/01/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F265/00		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 07/08/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 18.09.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Iraegui Retolaza, E Tel. Nr. +49 89 2399 8490 



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/00091

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihnen nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-30 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-13 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt



Zur Punkt V.

(1) WO-A-97 15 616

(2) WO-A-97 15 617

1. Dokumente (1) und (2) beschreiben Pulverzusammensetzungen, die

ein filmbildenes Polymer, daß aus eines ethylenisch ungesättigten Monomers aufgebaut wird,

ein nichtionisches Tensid, und

mindestens ein aus der Familie von schwachen Säuren ausgewählter Polyelektrolyt

enthalten. Diese Zusammensetzungen werden durch der Trocknung von den entsprechenden Emulsionen herstellt (siehe Seite 2, Zeile 21 bis 26; Seite 3, Zeile 32 und 33; Seite 6, Zeile 13 bis 32; Seite 7, Zeile 13 bis 19; Seite 9, Zeile 3 bis 21; Seite 10, Zeile 13 bis 18; Beispiele aus (1) und Seite 3, Zeile 1 bis 14; Seite 5, Zeile 21 und 22; Seite 7, Zeile 17 und 18; Seite 7, Zeile 32 bis Seite 8, Zeile 15; Seite 9, Zeile 4 und 5; Seite 9, Zeile 36 und 37; Seite 10, Zeile 25 bis 32; Seite 12, Zeile 1 bis 6; Beispiel 3 aus (2)).

Der wesentliche Unterschied zur vorliegenden Anmeldung besteht daher darin, daß in der Anmeldung das ionische Tensid und der Polyelektrolyt entgegengesetztes Ladungscharakter tragen.

Anspruch 1 wäre folglich neu (Artikel 33(2) PCT).

2. Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Polymerdispersion bereitzustellen, die durch einfaches Verdünnen mit Wasser koaguliert werden kann und gleichzeitig eine hohe Scher- und Elektrolytstabilität zeigt. Die Lösung dieser Aufgabe kann somit darin gesehen werden, daß Zusammensetzungen durch radikalische Polymerisation wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomers in Gegenwart des polymeren Elektrolyten und des ionischen Tensids nach Anspruch 1 erhalten werden, wobei das ionische Tensid und der polymer Elektrolyt entgegengesetztes Ladungscharakter tragen. Diese Lösung war für den Fachmann nicht naheliegend. Der Gegenstand des Anspruchs 1 dürfte somit auf einer erfinderischen Tätigkeit beruhen und das in Artikel 33(3) PCT genannte Kriterium erfüllen.



3. Anspruch 1 dürfte auch den Erfordernissen des Artikel 33(4) PCT entsprechen.
4. Die Ansprüche 2 bis 13 dürften auch unter Artikel 33 PCT gewährbar sein.

Polymerdispersionen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymerdispersion, die in einem wässrigen Medium dispergierte Polymerpartikel aus Einheiten ethylenisch ungesättigter Monomere enthält, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Bindemittel für verschiedene Zwecke.

Polymerdispersionen werden in der Regel durch Verwendung ionischer Tenside stabilisiert, (s. R.J. Hunter "The zeta potential in colloidal science", Academic Press (1981) London). Geeignete Verbindungen hierzu sind z.B. Alkylsulfate, Alkylsulfonate und Alkylphosphonate sowie Alkylarylsulfonate. Die ethoxylierten Derivate dieser Substanzklassen werden ebenfalls häufig verwendet. Neben Tensiden werden auch wasserlösliche Polymere, sog. Schutzkolloide, als Stabilisatoren für Polymerdispersionen eingesetzt (s. D.H. Napper "Polymeric stabilization of colloidal dispersions", Academic Press (1983) London). Die WO-92/00335 beschreibt die Verwendung von Polyvinylalkohol zur Stabilisierung von (Meth)acrylat-Copolymer Dispersionen, wobei 1-5 Gew.-% Schutzkolloid, bezogen auf die Monomermenge, eingesetzt werden. Zur Erhöhung der Latexstabilität werden den Polyvinylalkohol-stabilisierten Dispersionen geringe Mengen ionischer oder nicht-ionischer Tenside zugesetzt. In der DE-A-3111602 werden Styrolacrylat-Copolymer-Dispersionen beschrieben, die ebenfalls Polyvinylalkohol als Schutzkolloid enthalten.

Polymerdispersionen, die unter Verwendung von Tensiden oder Schutzkolloiden stabilisiert sind, zeigen ein charakteristisches Stabilitätsverhalten. Bei Verdünnung mit Wasser behalten sie ihren kolloidalen Charakter, wohingegen die Einwirkung starker Scherkräfte oder hoher Temperaturen in der Regel zur Koagulation führt. Latizes, die mit ionischen Tensiden stabilisiert sind, sind außerdem bei hohen Ionenstärken, z.B. nach Zugabe von konzentrierten Elektrolytlösungen, instabil. Für eine Reihe von Verfahren sind jedoch Polymerdispersionen erwünscht, die ein abweichendes Stabilitätsverhalten aufweisen. So wäre bei der Bindung von faserigen Materialien, z.B. von Holz-, Glas-, Textil- oder Naturfasern, ein Latex vorteilhaft, der sich durch einfaches Verdünnen mit Wasser ausfällen läßt, gleichzeitig jedoch eine hohe Scher- und Elektrolytstabilität zeigt. Bei Verwendung der oben beschriebenen herkömmlichen Polymerdispersionen zur Bindung der genannten Materialien müssen in der Regel Fällungsmittel einge-

setzt werden. Die EP-A-123234 beschreibt die Verwendung von anionenstabilisierten Styrollatizes zur Bindung von Mineralfaser-Formkörpern unter Einsatz von z.B. Aluminiumsulfatlösungen als Fällungsmittel. In der EP-A-735061 werden kationenstabilisierte
5 Polymerdispersionen beschrieben, die unter Verwendung von Borax-Lösung als Fällungsmittel zur Bindung von faserigen Materialien eingesetzt werden können.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine
10 Polymerdispersion bereitzustellen, die durch einfaches Verdünnen mit Wasser koaguliert werden kann und gleichzeitig eine hohe Scher- und Elektrolytstabilität zeigt.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch eine Polymerdispersion
15 gelöst, die in einem wässrigen Medium dispergierte Polymerpartikel aus Einheiten ethylenisch ungesättigter Monomere, einen wasserlöslichen polymeren Polyelektrolyten, der entlang eines polymeren Gerüsts eine Vielzahl ionischer Gruppen einheitlichen Ladungscharakters oder hierzu ionisierbarer Gruppen trägt, und ein
20 ionisches Tensid enthält das eine ionische Gruppe mit zu dem polymeren Polyelektrolyten entgegengesetztem Ladungscharakter oder eine hierzu ionisierbare Gruppe trägt.

Unter "ionischen Gruppen einheitlichen Ladungscharakters" werden
25 Gruppen verstanden, die entweder eine oder mehrere negative Ladungen oder eine oder mehrere positive Ladungen tragen, wobei in einem Molekül des Polyelektrolyten nur Gruppen jeweils eines Ladungstyps vorkommen. Der Begriff "zu ionischen Gruppen ionisierbare Gruppen" bezeichnet ungeladene Gruppen, die in wässriger Lö-
30 sung leicht, z.B. durch Protonierung oder Deprotonierung, in ionische Gruppen überführt werden können. Im Folgenden bezeichnet der Begriff "anionischer Polyelektrolyt" eine polymere Verbindung, die negativ geladene Gruppen und/oder zu negativ geladenen Gruppen ionisierbare Gruppen trägt. "Kationischer Polyelektrolyt"
35 bezeichnet eine polymere Verbindung, die positiv geladene Gruppen und/oder zu positiv geladenen Gruppen ionisierbare Gruppen trägt. Gleichfalls bezeichnet "kationisches Tensid" ein oberflächenaktives Molekül, das eine positiv geladene Gruppe oder eine zu einer solchen ionisierbare Gruppe trägt.

40

In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen liegen demzufolge entweder anionische Polyelektrolyte in Verbindung mit kationischen Tensiden oder kationische Polyelektrolyte in Verbindung mit anionischen Tensiden vor. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen
45 können darüber hinaus nicht-ionische Tenside, z.B. in einer Menge

von 1-50 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 30 Gew.-%, bezogen auf das ionische Tensid, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind durch radikalische
5 Polymerisation wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomers in Gegenwart des wasserlöslichen polymeren Elektrolyten und des ionischen Tensids erhältlich. Demzufolge betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung einer Polymerdispersion, bei dem in einem wässrigen Medium wenigstens ein ethylenisch un-
10 gesättigtes Monomer in Gegenwart einer Kombination eines polymeren Polyelektrolyten, der entlang eines polymeren Gerüsts eine Vielzahl ionischer Gruppen einheitlichen Ladungscharakters oder hierzu ionisierbarer Gruppen trägt, und eines ionischen Tensids, das eine ionische Gruppe mit zu dem polymeren Polyelektrolyten
15 entgegengesetztem Ladungscharakter oder eine hierzu ionisierbare Gruppe trägt, radikalisch polymerisiert wird.

Es ist vorteilhaft, wenn die Polymerisation des ethylenisch ungesättigten Monomers in Gegenwart sowohl des polymeren Polyelektro-
20 lyten als auch des entgegengesetzt geladenen Tensids erfolgt. Wird nur der Polyelektrolyt oder das ionische Tensid bei der Polymerisation vorgelegt, und ein entgegengesetzt geladenes Tensid bzw. Polyelektrolyt nach dem Ende der Polymerisation dazugegeben, so kann es zur Koagulation der Polymerdispersion kommen.

25 Das Gemisch aus Polyelektrolyt und entgegengesetzt geladenem Tensid muß im wässrigen Medium löslich sein und soll keine wasserunlöslichen Bestandteile, wie Koazervate, bilden. Es ist bevorzugt, dass der Polyelektrolyt einen zahlenmittleren Polymerisationsgrad
30 von weniger als 2000, insbesondere weniger als 1000, aufweist. Die Untergrenze des Polymerisationsgrades des Polyelektrolyten liegt im Allgemeinen bei 10, vorzugsweise bei 20.

Der erfindungsgemäß verwendete Polyelektrolyt weist entweder an-
35 ionischen oder kationischen Ladungscharakter auf. Als anionische Polyelektrolyte sind solche Polymere bevorzugt, die aus Einheiten ethylenisch ungesättigter Monomere aufgebaut sind und
20-100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 100, besonders bevorzugt 80 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die gesamten Monomereinheiten, eines
40 oder mehrerer Monomere enthalten, die ausgewählt sind unter

ethylenisch ungesättigten C₃-C₁₀-Monocarbonsäuren, deren Alkalimetallsalzen und/oder Ammoniumsalzen, z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure,
45 Allylessigsäure oder Vinyllessigsäure;

- ethylenisch ungesättigten C₄-C₈-Dicarbonsäuren, deren Halbestern, Anhydriden, Alkalimetallsalzen und/oder Ammoniumsalzen, z.B. Maleinsäure, Fumarsäure, Itakonsäure, Mesakonsäure, Methylenmalonsäure, Citrakonsäure. Anionische Polyelektrolyte
- 5 können auch ausgehend von ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäureanhydriden, gegebenenfalls im Gemisch mit den erwähnten Carbonsäuren, erhalten werden. Die Anhydridfunktionen werden unter den Polymerisationsbedingungen, beispielsweise bei der Lösungs- oder Emulsionspolymerisation im wässrigen Medium, oder im
- 10 Anschluß an die Polymerisation durch Umsetzung mit einer Säure oder Base in Carbonsäuregruppen überführt. Brauchbare ethylenisch ungesättigte Carbonsäureanhydride sind insbesondere Maleinsäureanhydrid, Itakonsäureanhydrid oder Methylenmalonsäureanhydrid;
- 15 ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren, z.B. Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylsäure-3-sulfopropylester oder
- 20 Methacrylsäure-3-sulfopropylester;
- ethylenisch ungesättigten Schwefelsäurehalbestern wie Vinylsulfat;
- 25 ethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren, z.B. Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure oder Acrylamidomethylpropanphosphonsäure.
- Bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, der Monomereinheiten des Polyelektrolyten
- 30 können aus einem oder mehreren nicht-ionischen bzw. nicht-ionisierbaren Monomeren bestehen, die ausgewählt sind unter C₁-C₂₀-Alkyl- oder Hydroxyalkylestern von ethylenisch ungesättigten C₃-C₁₀-Monocarbonsäuren oder C₄-C₈-Dicarbonsäuren,
- 35 z.B. Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Methylmethacrylat, Stearylacrylat, Maleinsäurediethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat; (Meth)acrylsäureestern von alkoxylierten C₁-C₁₈-Alkoholen, die mit 2-50 mol Ethylenoxid, Propylenoxid,
- 40 Butylenoxid oder Mischungen davon umgesetzt sind; Amiden, und N-substituierten Amiden von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₁₀-Monocarbonsäuren oder C₄-C₈-Dicarbonsäuren, z.B. Acrylamid, Methacrylamid, N-Alkylacrylamide oder N,N-Dialkylacrylamide mit jeweils 1-18 C-Atomen in der Alkylgruppe wie N-Methylacrylamid,
- 45 N,N-Dimethylacrylamid, Maleinsäuremonomethylhexylamid oder Acrylamidoglycolsäure; Acrylnitril und Methacrylnitril; Vinylestern, z.B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, wobei

diese nach auch ganz oder teilweise verseift vorliegen können; N-Vinylverbindungen, z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, 1-Vinylimidazol oder 1-Vinyl-2-methylimidazol; Vinylethern von alkoxylierten

- 5 C₁-C₁₈-Alkoholen und Vinylethern von Polyalkylenoxiden wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Polybutylenoxid; linearen, verzweigten oder cyclischen Olefinen und Diolefinen, z.B. Ethen, Propen, Buten, Butadien, 1-Penten, Cyclopenten, 1-Hexen, 1-Hepten, Styrol oder dessen Derivate, wie α -Methylstyrol, Inden, 10 Dicyclopentadien oder reaktive Doppelbindungen tragenden höheren Olefinen, wie Oligopropen und Polyisobuten.

Die anionischen Polyelektrolyte können in der Säureform oder in teilneutralisierter oder vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zur Neutralisation sind Basen, wie Alkali- oder Erdalkalihydroxide, wie NaOH oder KOH, Ammoniak, höhere aliphatische und aromatische Amine, Alkanolamine, geeignet.

- Außerdem sind als anionische Polyelektrolyte anionisch modifizierte Polysaccharide, wie Carboxymethylcellulose oder Dextran-20 sulfat bzw. Salze davon geeignet. Besonders brauchbare anionische Polyelektrolyte sind Copolymere aus Maleinsäure und Acrylsäure.

- Unter den kationischen Polyelektrolyten sind solche Polymere bevorzugt, die aus Einheiten ethylenisch ungesättigter Monomere25 aufgebaut sind und 20-100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die gesamten Monomereinheiten, Einheiten eines oder mehrerer Monomere enthalten, die ausgewählt sind unter quaternäre Ammoniumgruppen oder30 protonierbare Aminogruppen tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren. Unter "quaternären Ammoniumgruppen" werden Ammoniumionen verstanden, die am Stickstoffatom vier von H verschiedene Reste tragen. "Protonierbare Aminogruppen" bezeichnen protonierbare bzw. quaternierbare Amine mit 1 bis 3 von H verschiedenen Resten35 am Stickstoffatom.

- Quaternäre Ammoniumgruppen tragende ethylenisch ungesättigte Monomere können durch Umsetzung der entsprechenden Aminogruppen enthaltenden Monomere mit Quaternisierungsmitteln erhalten werden. Geeignete Quaternisierungsmittel sind übliche Alkylierungs-40 mittel, z.B. Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid. Ethylenisch ungesättigte Monomere mit protonierbaren Aminogruppen sind z.B. Amino-C₂-C₆-alkyl(meth)acrylate oder vinyl- oder allylsubstituierte stickstoffhaltige Heteroaromaten. Als Beispiele lassen sich45 Dimethylaminoethylacrylat-hydrochlorid, Diallyldimethylammoniumchlorid,

Dimethylaminoethylacrylat-methosulfat,
Dimethylaminopropylmethacrylamid-methochlorid,
Dimethylaminopropylmethacrylamid-methosulfat,
Vinylpyridiniumsalze oder 1-Vinylimidazoliumsalze anführen.

5

Bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, der Monomereinheiten des kationischen Polyelektrolyten können dabei aus den vorstehend genannten nicht-ionischen bzw. nicht-ionisierbaren Monomeren bestehen. Die katio-

10 nischen Polyelektrolyte können, soweit sie protonierbare Amino-gruppen tragen, in Basenform oder in teilweise oder vollständig protonierter Form eingesetzt werden. Zur Protonierung sind beispielsweise Mineralsäuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, geeignet.

15

Die Herstellung der Polyelektrolyte erfolgt zweckmäßigerweise durch radikalisch initiierte Polymerisation, insbesondere Lösungspolymerisation. Die Durchführung der Polymerisation und Hilfsstoffe sind nachstehend im Zusammenhang mit der Herstellung

20 der dispergierten Polymerpartikel beschrieben.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält ferner ein Tensid, das eine zu dem Polyelektrolyten entgegengesetzte Ladung trägt. Geeignete anionische Tenside sind z.B.

25 Alkylsulfate, wie die Fettalkoholsulfate;

Schwefelsäurehalbester ethoxylierter Alkylalkohole, wie die Fettalkoholpolyglycolethersulfate;

Schwefelsäurehalbester ethoxylierter C₄-C₉-Alkylphenole;

Alkylsulfonate, wie die Paraffinsulfonate;

30 Alkenylsulfonate;

Alkylarylsulfonate, wie Alkylbenzolsulfonate;

Alkylglycerylethersulfonate;

Alkylphosphate und Dialkylphosphate;

Alkylarylphosphate;

35 Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylarylphosphonate;

Mono- und Dialkylester der Sulfobernsteinsäure;

ein- oder mehrfach kernsulfonierte Monoalkylbiphenylether;

Methylcarboxylate ethoxylierter Alkylalkohole, wie die Fettalkoholpolyglycolethermethylcarboxylate;

40 C₆-C₂₂-Carbonsäuren.

In der vorstehenden Aufzählung steht Alkyl bzw. Alkenyl, soweit nicht anders angegeben, für C₆-C₂₂-, vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkyl bzw. -Alkenyl. Soweit ethoxylierte Verbindungen aufgeführt sind, beträgt der Ethoxylierungsgrad 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 50 EO-Einheiten.

45

Bevorzugte anionische Tenside sind ethoxylierte Alkylsulfate oder -sulfonate sowie ethoxylierte Alkylarylsulfate oder -sulfonate.

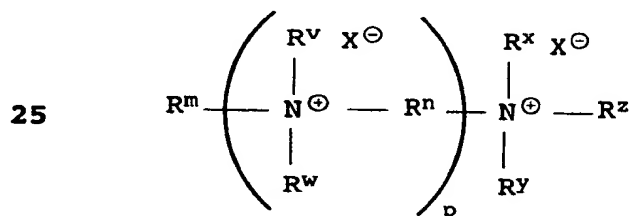
Die anionischen Tenside können in Form der Alkalimetallsalze, vorzugsweise des Natrium- oder Kaliumsalzes, oder in Form von Ammoniumsalzen sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanol- oder anderer substituierter Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Piperidin oder Morpholin, vorliegen.

10 Als kationische Tenside können solche verwendet werden, die quaternäre Ammoniumgruppen oder protonierbare Aminogruppen enthalten.

Bevorzugte kationische Tenside sind quaternäre Ammoniumsalze oder 15 Amine bzw. deren protonierte Formen, die jeweils mindestens eine Kohlenwasserstoffkette von wenigstens 6 Kohlenstoffatomen umfassen. Die Kohlenwasserstoffkette kann z.B. bis zu 40 Kohlenstoffatome aufweisen. Sie kann gesättigt oder einfach oder mehrfach ungesättigt sein.

20

Ammoniumsalze der allgemeinen Formel



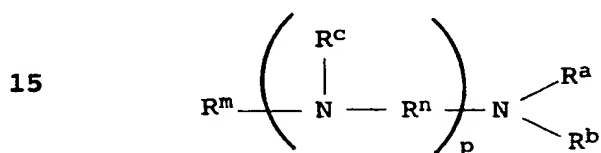
sind bevorzugt, worin R^m für C_6 - C_{22} -Alkyl, C_6 - C_{22} -Alkenyl, Aryl-
30 C_6 - C_{22} -Alkyl oder Aryl- C_6 - C_{22} -Alkenyl steht, wobei der Alkenylrest 1 bis 3 Doppelbindungen aufweisen kann,
 R^v , R^w , R^x , R^y und R^z , die gleich oder verschieden sein können, für $-(\text{CHRCH}_2-\text{O})_n\text{H}$, wobei R für H oder CH_3 und n für 1 bis 25 steht, oder C_1 - C_4 -Alkyl oder C_5 - C_7 -Cycloalkyl stehen, das gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert
35 ist, oder die für R^m angegebenen Bedeutungen besitzen, oder R^x und R^y gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls weitere Heteroatome aufweisen kann, die unter O, N und S
40 ausgewählt sind, oder R^x , R^y und R^z gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen 5- bis 8-gliedrigen aromatischen Ring stehen;
 R^n für C_1 - C_4 -Alkylen, vorzugsweise Propylen, steht;
45 X für ein Anion, z.B. ein Halogenid, wie Cl^- oder Br^- , oder Sulfat, Nitrat; Methylsulfat, Ethylsulfat steht; und

p die Werte 0 oder 1 einnehmen kann.
Aryl steht vorzugsweise für Phenyl.

Geeignet sind z.B. C₈-C₁₈-Alkyltrimethylammoniumchloride oder -bromide, Ditalgdimethylammoniumchlorid oder Laurylbenzyltrimethylammoniumchlorid. Weitere Beispiele sind Piperidiniumgruppen enthaltende kationische Tenside und Pyridinium-, Imidazolinium-, Oxazolinium- oder Pyrimidingruppen enthaltende kationische Tenside, z.B. N-Laurylpyridiniumchlorid.

10

Weiter sind Amine der allgemeinen Formel



20 bevorzugt, in der

R^m die oben angegebene Bedeutung besitzt,

R^a, R^b und R^c, die gleich oder verschieden sein können, für H, -(CHRCH₂-O)_nH, wobei R für H oder CH₃ und n für 1 bis 25 steht, oder C₁-C₄-Alkyl oder C₅-C₇-Cycloalkyl stehen, das gegebenenfalls

25 durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert ist, oder die für R^m angegebenen Bedeutungen besitzen, oder R^a und R^b gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls weitere Heteroatome aufweisen kann, die unter O, N und S ausgewählt sind, Rⁿ für C₁-C₄-Alkylen, vorzugsweise Propylen, steht; und
p die Werte 0 oder 1 einnehmen kann.

Hierzu zählen natürliche C₈-C₁₈-Mono- oder -Dialkylamine, z.B.

35 Mono- oder Dioleil-, -Cocos- oder -Talgfett oder synthetische C₈-C₁₈-Mono- oder Dialkylamine. Ebenfalls geeignet sind ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieser Verbindungen. Beispiele für derartige Substanzen sind unter der Bezeichnung NORAMOX und DINORAMOX (Fa. ELF-ATOCHEM) sowie LUTENSOL FA (Fa. BASF AG) vertriebene Handelsprodukte. Die Amine können durch Mineralsäuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, starke organische Säuren, wie Chloressigsäure, oder polymere Säuren, z.B. Polyacrylsäure oder deren Copolymere, protoniert werden.

45 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können wahlweise außerdem ein nicht-ionisches Tensid enthalten. Geeignete Vertreter dieser Klasse sind z.B. Polyalkylenoxid-Addukte, wie

- Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymerisate, Fettsäureester von Polyhydroxyverbindungen, z.B. Sorbitanalkylester, Glycerinalkylester, Fettsäurealkylolamidooxethylate sowie Anlagerungsprodukte von 3-40 mol, vorzugsweise 4-20 mol,
- 5 Ethylenoxid an Fettalkohole, Alkylphenole, Fettsäuren, Fettamine, Fettsäureamide, oder Alkansulfonamide. Auch nicht-ionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder Sulfoxide sind geeignet.

- Besonders stabile Polymerdispersionen werden erhalten, wenn das
- 10 ionische Tensid und - soweit vorhanden - das nicht-ionische Tensid ethoxylierte Tenside darstellen. Der Ethoxylierungsgrad beträgt vorzugsweise 2 bis 50. Im einzelnen sind bevorzugt ethoxylierte Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylarylsulfonate und -sulfate sowie ethoxylierte C₈-C₁₈- Mono- oder Dialkylamine.

- 15 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten in einem wässrigen Medium dispergierte Polymerpartikel aus Einheiten ethylenisch ungesättigter Monomere. Zu deren Herstellung können alle radikalisch polymerisierbaren Monomere eingesetzt werden. Im All-
- 20 gemeinen ist das Polymerisat aufgebaut aus: 60-100 Gew.-%, vorzugsweise 80-100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eines ethylenisch ungesättigten Monomers ohne funktionelle Gruppen (Hauptmonomer) und 0-40 Gew.-%, vorzugsweise 0-20 Gew.-%, wenigstens eines funktionelle Gruppen aufweisenden Monomers (Co-
- 25 monomer).

- Das Hauptmonomer ist vorzugsweise ausgewählt unter Estern aus vorzugsweise 3-6 C-Atomen aufweisenden, α,β -monoethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, wie Acrylsäure, Maleinsäure,
- 30 Fumarsäure und Itakonsäure mit C₁-C₁₂-, vorzugsweise C₁-C₈- und insbesondere C₁-C₅-Alkanolen. Derartige Ester sind insbesondere Methyl-, Ethyl-, n-Butyl, iso-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl, iso-Pentyl- und 2-Ethylhexylacrylat und -methacrylat; vinylaromatische Verbindungen wie Styrol, α -Methylstyrol,
- 35 o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole; Vinylestern von C₁-C₁₈-Mono- oder Dicarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butytrat, Vinylaurat und Vinylstearat; Butadien, Propen und Ethen.

- Besonders bevorzugte Hauptmonomere sind Styrol,
- 40 Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Butadien und Vinylacetat.

- Geeignete Comonomere sind insbesondere: α,β -ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren sowie deren Salze oder Anhydride wie z.B.
- 45 Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Itakonsäure; lineare 1-Olefine, verzweigt-kettige 1-Olefine oder cyclische Olefine, wie z.B. Buten, Isobuten, Penten, Cyclopenten,

- Hexen oder Cyclohexen. Des weiteren sind auch unter Metallocenkatalyse hergestellte Oligoolefine mit endständiger Doppelbindung, wie z.B. Oligopropen oder Oligohexen geeignet; Acrylnitril, Methacrylnitril; Vinyl- und Allylalkylether mit 1-40 Kohlenstoff-
5 atomen im Alkylrest, wobei der Alkylrest noch weitere Substituenten wie eine Hydroxylgruppe, eine Amino- oder Diaminogruppe oder eine bzw. mehrere Alkoxyatgruppen tragen kann, wie z.B. Methylvinylether, Ethylvinylether, Propylvinylether und 2-Ethylhexylvinylether; Acrylamide und alkylsubstituierte
10 Acrylamide, wie z.B. Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid und N-Methylolmethacrylamid; sulfongruppenhaltige Monomere, wie z.B. Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder deren entsprechende
15 Alkali- oder Ammoniumsalze; C₁-C₄-Hydroxyalkylester von C₃-C₆-Mono- oder Dicarbonsäuren (siehe oben), insbesondere der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, oder deren mit 2-50 mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen davon alkoxylierte Derivate oder Ester von mit 2-50 mol
20 Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen davon alkoxylierten C₁-C₁₈-Alkoholen mit den erwähnten Säuren, wie z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat oder Methylpolyglycolmethacrylat; Vinylphosphonsäure, Vinylphosphonsäuredimethylester u.a.
25 phosphorhaltige Monomere; Alkylaminoalkyl(meth)acrylate oder Alkylamino(meth)acrylamide oder deren Quaternisierungsprodukte, wie z.B. 2-(N,N-Dimethylamino)-ethylmethacrylat oder 2-(N,N,N-Trimethylammonium)-ethylmethacrylat-chlorid; Allylester von C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren; N-Vinylverbindungen wie
30 N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, N-Vinylcarbazol oder N-Vinylcaprolactam; Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylchlorid, Acrolein, Methacrolein; 1,3-Diketogruppen enthaltende Monomere wie z.B. Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat oder Diacetonacrylamid,
35 harnstoffgruppenhaltige Monomere, wie Ureidoethyl(meth)acrylat, Acrylamidoglycolsäure, Methacrylamidoglykolatmethylether; Silylgruppen enthaltende Monomere, wie z.B. Trimethoxysilylpropylmethacrylat; Glycidylgruppen enthaltende Monomere, wie z.B. Glycidylmethacrylat.
40
Besonders bevorzugte Comonomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Acrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat und Glycidylmethacrylat.
- 45 Die Polyelektrolyte und das ionische Tensid werden vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis auf Feststoffbasis von 20:1 bis 1:1, insbesondere 10:1 bis 2:1, eingesetzt. Der zahlenmittlere Polyme-

risationsgrad des Polyelektrolyten ist vorzugsweise < 2000, insbesondere < 1000. Er ist im Allgemeinen größer als 10. Das Gewichtsverhältnis von Polyelektrolyt zu Polymerpartikeln beträgt vorzugsweise 5:1 bis 1:10, insbesondere 1:1 bis 1:3. Soweit ein 5 nicht-ionisches Tensid mitverwendet wird, wird dieses vorzugsweise in einer Menge von 1-50 Gew.-%, bezogen auf das ionische Tensid, insbesondere weniger als 30 Gew.-%, eingesetzt.

10 Bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerdispersion enthält diese in der Regel etwa 5 bis 40 Gew.-% Polyelektrolyt und 2,5 bis 15 Gew.-% ionisches Tensid.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerdispersion erfolgt vorzugsweise durch wässrige Emulsionspolymerisation, wobei eine 15 absatzweise, semikontinuierliche oder kontinuierliche Fahrweise möglich ist. Es erwies sich als vorteilhaft, den polymeren Polyelektrolyten und das ionische Tensid zumindest teilweise, insbesondere im wesentlichen vollständig, vorzulegen und die Monomere zur Herstellung der Polymerpartikel in Substanz oder in gelöster 20 oder emulgierter Form dazuzugeben. Bevorzugt ist die Zugabe als Monomeremulsion, die durch eine Teilmenge des ionischen Tensids, z.B. 5-50 Gew.-% der Gesamtmenge, oder durch das fakultativ vorhandene nicht-ionische Tensid stabilisiert ist.

25 Die Polymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart von Radikale bildenden Verbindungen (Initiatoren) durchgeführt. Man benötigt von diesen Verbindungen vorzugsweise 0,05-10, besonders bevorzugt 0,2-5 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren.

30 Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Peroxodisulfate, Percarbonate, Peroxoester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen. Beispiele für Initiatoren, die wasserlöslich oder auch wasserunlöslich sein 35 können, sind Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxodicarbonat, Dilauroylperoxid, Methylethylketonperoxid, Di-tert-Butylperoxid, Acetylacetonperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert-Butylperneodecanoat, tert-Amylperpivalat, 40 tert-Butylperpivalat, tert-Butylperneohexanoat, tert-Butylper-2-ethylhexanoat, tert-Butylperbenzoat, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxodisulfat, Azodiisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril und 45 4,4-Azobis(4-cyanovaleriansäure). Auch die bekannten Redox-Initiatorsysteme wie z.B. H_2O_2 /Ascorbinsäure oder

t-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfinat, können als Polymerisationsinitiatoren verwendet werden.

Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander angewendet werden, z.B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat. Für die Polymerisation in wässrigem Medium werden bevorzugt wasserlösliche Initiatoren eingesetzt.

Um Polymerisate mit niedrigem mittleren Molekulargewicht herzustellen, ist es oft zweckmäßig, die Copolymerisation in Gegenwart von Reglern durchzuführen. Hierfür können übliche Regler verwendet werden, wie beispielsweise organische SH-Gruppen enthaltende Verbindungen, wie 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropanol, Mercaptoessigsäure, tert-Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-Dodecylmercaptan und tert-Dodecylmercaptan, Hydroxylammoniumsalze wie Hydroxylammoniumsulfat, Ameisensäure, Natriumbisulfit oder Isopropanol. Die Polymerisationsregler werden im Allgemeinen in Mengen von 0,05-5 Gew.-%, bezogen auf die Monomere, eingesetzt.

Um höhermolekulare Copolymerisate herzustellen, ist es oft zweckmäßig, bei der Polymerisation in Gegenwart von Vernetzern zu arbeiten. Solche Vernetzer sind Verbindungen mit zwei oder mehreren ethylenisch ungesättigten Gruppen, wie beispielsweise Diacrylate oder Dimethacrylate von mindestens zweiwertigen gesättigten Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, Butandiol-1,4-diacrylat, Butandiol-1,4-dimethacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, Neopentylglykoldimethacrylat, 3-Methylpentandioldiacrylat und 3-Methylpentandioldimethacrylat. Auch die Acrylsäure- und Methacrylsäureester von Alkoholen mit mehr als zwei OH-Gruppen können als Vernetzer eingesetzt werden, z.B. Trimethylolpropantriacyrylat oder Trimethylolpropantrimethacrylat. Eine weitere Klasse von Vernetzern sind Diacrylate oder Dimethacrylate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit Molekulargewichten von jeweils 200-9000.

Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt werden, die die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Einheiten statistisch verteilt enthalten. Auch die Oligomeren des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids sind für die Herstellung der Vernetzer geeignet, z.B. Diethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat,

Tetraethylenglykoldiacrylat und/oder
Tetraethylenglykoldimethacrylat.

Als Vernetzer eignen sich weiterhin Vinylacrylat,

- 5 Vinylmethacrylat, Vinylitaconat, Adipinsäuredivinylester, Butandioldivinylether, Trimethylolpropantrivinylether, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Pentaerithrittriallylether, Triallylsaccharose, Pentaallylsaccharose, Pentaallylsucrose, Methylenbis(meth)acrylamid, Divinylethylenharnstoff,
- 10 Divinylpropylenharnstoff, Divinylbenzol, Divinyldioxan, Triallylcyanurat, Tetraallylsilan, Tetravinylsilan und Bis- oder Polyacrylsiloxane (z.B. Tegomere® der Th. Goldschmidt AG). Die Vernetzer werden vorzugsweise in Mengen von 10 ppm bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, eingesetzt.

- 15 Die Herstellung der Polymerdispersion erfolgt in der Regel in Wasser als Dispergiermedium. Es können jedoch auch mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel, wie Alkohole und Ketone, beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol,
- 20 n-Butanol, Aceton oder Methylethylketon, bis zu einem Anteil von etwa 30 Vol.-% enthalten sein. Es entsteht eine stabile, feinteilige Polymerisatdispersion. Die Teilchengrößen können nach den für wässrige Emulsionspolymerisate üblichen Verfahren bestimmt werden. Zum Beispiel liegen die mittels quasielastischer Licht-
- 25 streuung bestimmten Teilchengrößen im Allgemeinen im Bereich von 30-1500 nm, vorzugsweise 40-500 nm. Die Teilchengrößenverteilung kann monomodal oder polymodal sein.

- Die dispergierten Polymerpartikel weisen im Allgemeinen ein ge-
- 30 wichtsmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 5 000 000, vorzugsweise 5000 bis 2 000 000, auf.

- Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben im Allgemeinen einen Gehalt an nichtflüchtigen Anteilen (Feststoffgehalt) im Be-
- 35 reich von 20-70 Gew.-%, insbesondere 25-55 Gew.-%. Die Viskosität der erfindungsgemäßen Zusammensetzung liegt (bei einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-%) im Bereich von 10-3000 mPas, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter gemäß DIN 53019 bei 23°C und einer Schergeschwindigkeit von 250 s⁻¹. Bevorzugt sind Viskositäten von
- 40 20-2000 mPas, insbesondere von 20-1000 mPas.

- Die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen zeichnen sich durch hohe Scher- und Elektrolytstabilität aus. Die dispergierten Polymerpartikel lassen sich in der Regel durch einfaches Verdünnen
- 45 der Polymerdispersion mit einem wässrigen Medium, wie Wasser, ausfällen (koagulieren). Das wässrige Medium enthält vorzugsweise keine üblichen Fällungsmittel, wie mehrwertige Metallionen, z.B.

Al^{3+} . Zum Ausfällen der Polymerpartikel wird die Polymerdispersion im Allgemeinen mit dem 2 bis 10-fachen Volumen an wässrigem Medium verdünnt.

- 5 Die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen führen beim Trocknen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur zu einem zusammenhängenden Film, der über hohe mechanische Festigkeit sowie hohe Wasserfestigkeit verfügt. Durch nachträgliches Tempern der Filme bei Temperaturen von mehr als 60°C, vorzugsweise mehr als 120°C, lassen sich Härte und Festigkeit des Materials in der Regel deutlich erhöhen. Dieser Härteanstieg kann z.B. durch Messung der Pendelhärte nach König gemäß DIN 53157 gemessen werden.

- Die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen sind als Bindemittel insbesondere für Formkörper, textile Flächengebilde, Klebstoffe oder für Beschichtungszwecke geeignet. Sie sind insbesondere als thermisch härtbare Kaschierkleber geeignet. Bei der Zubereitung als Bindemittel für verschiedene Zwecke können die Polymerdispersionen noch weitere übliche Hilfsstoffe enthalten.

- 20 Soweit die Polymerpartikel Einheiten von Monomeren mit vernetzungsfähigen Seitengruppen enthalten, können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einen Reaktionsbeschleuniger (Katalysator) enthalten, vorzugsweise jedoch liegen sie ohne einen derartigen Reaktionsbeschleuniger vor. Geeignete Reaktionsbeschleuniger sind z.B. Alkalimetallhypophosphite, -phosphite, -polyphosphate, -dihydrogenphosphate, Polyphosphorsäure, Hypophosphorsäure, Phosphorsäure, Alkylphosphinsäure oder Oligomere bzw. Polymere dieser Salze und Säuren.

- 30 Weiterhin sind als Katalysatoren geeignet starke Säuren, wie z.B. Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure. Auch polymere Sulfonsäuren, wie z.B. Poly(acrylamido-2-methylpropansulfonsäure), Poly(vinylsulfonsäure), Poly(p-styrolsulfonsäure), 35 Poly(sulfopropylmethacrylat) und polymere Phosphonsäuren, wie z.B. Poly(vinylphosphonsäure) sowie davon abgeleitete Copolymere mit den oben beschriebenen Comonomeren sind geeignet.

- Weiterhin als Katalysatoren geeignet sind Organotitanate und Organozirkonate wie z.B. Triethanoltitanat, Titanchelat ETAM und Tetrabutylzirkonat, die z.B. von der Fa. Hüls vertrieben werden.

- Weiter können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen übliche Zusätze je nach Anwendungszweck enthalten. Beispielsweise können 45 sie Bakterizide oder Fungizide enthalten. Darüber hinaus können sie Hydrophobierungsmittel zur Erhöhung der Wasserfestigkeit der behandelten Substrate enthalten. Geeignete Hydrophobierungsmittel

15

sind übliche wässrige Paraffindispersionen oder Silicone. Weiter können die Zusammensetzungen Netzmittel, Verdickungsmittel, Plastifizierungsmittel, Retentionsmittel, Pigmente und Füllstoffe enthalten.

5

Schließlich können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen übliche Brandschutzmittel, wie z.B. Aluminiumsilikate, Aluminiumhydroxide, Borate und/oder Phosphate enthalten.

- 10 Häufig enthalten die Zusammensetzungen auch Kupplungsreagenzien, wie Alkoxysilane, beispielsweise 3-Aminopropyltriethoxysilan, lösliche oder emulgierbare Öle als Gleitmittel und Staubbindemittel sowie Benetzungshilfsmittel.
- 15 Ferner können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in der Beschichtungs- und Imprägnierungstechnologie übliche Hilfsstoffe enthalten. Beispiele hierfür sind feinteilige inerte Füllstoffe, wie Aluminiumsilikate, Quarz, gefällte oder pyrogene Kieselsäure, Leicht- und Schwerspat, Talkum, Dolomit oder Calciumcarbonat;
- 20 farbgebende Pigmente, wie Titanweiß, Zinkweiß, Eisenoxidschwarz etc., Schauminhibitoren, wie modifizierte Dimethylpolysiloxane, und Haftvermittler sowie Konservierungsmittel.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch in Abmischung

- 25 mit anderen Bindemitteln, wie beispielsweise Harnstoff-Formaldehyd-Harzen, Melamin-Formaldehyd-Harzen oder Phenol-Formaldehyd-Harzen, sowie mit Epoxidharzen eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum Herstellen von

- 30 zwei- oder dreidimensionalen Gebilden, bei dem eine Polymerdispersion mit einem teilchen- oder faserförmigen Substrat in Kontakt gebracht wird und einem Härtungsschritt unterzogen wird.

Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zum Herstellen von zwei- oder dreidimensionalen Gebilden, bei dem eine erfindungsgemäße Polymerdispersion, ein teilchen- oder faserförmiges Substrat und eine wässrige Phase miteinander in Kontakt gebracht werden, wobei die Polymerpartikel koaguliert werden, gegebenenfalls überschüssige wässrige Phase entfernt wird und das Gemisch

- 40 von Substrat und koagulierten Polymerpartikeln einem Härtungsschritt unterzogen wird.

Als wässrige Phase kommt insbesondere Leitungswasser in Betracht. Das Inkontaktbringen von Dispersionen, Substrat und wässriger

- 45 Phase kann z.B. erfolgen, indem eine erfindungsgemäße Polymerdispersion zu einer wässrigen Aufschlämmung oder Suspension des Substrats gegeben wird. Derartige Substrataufschlämmungen oder -sus-

pensionen sind in verschiedenen industriellen Prozessen anzutreffen, z.B. Zellstoff-Faserbreie bei der Papierherstellung oder Aufschlammungen von Holzfasern bei der Spanplattenherstellung.

- 5 Das Entfernen überschüssiger Wasserphase erfolgt z.B. durch Abpressen, z.B. über ein Langsieb, Membranpressen, u.s.w.

Alternativ kann zuerst das Substrat mit einer erfindungsgemäßen Polymerdispersion gemischt werden und das Gemisch mit wässriger

- 10 Phase versetzt werden.

- Der Härtungsschritt erfolgt vorzugsweise durch Erhitzen. Beim Erhitzen verdampft das in der Zusammensetzung enthaltene Wasser und es kommt zur Härtung der Zusammensetzung. Diese Prozesse können
- 15 nacheinander oder gleichzeitig ablaufen. Unter Härtung wird in diesem Zusammenhang die chemische Veränderung der Zusammensetzung verstanden, z.B. die Vernetzung durch Knüpfung von kovalenten Bindungen zwischen den verschiedenen Bestandteilen der Zusammensetzungen, Bildung von ionischen Wechselwirkungen und Clustern,
- 20 Bildung von Wasserstoffbrücken. Weiterhin können bei der Härtung auch physikalische Veränderungen im Bindemittel ablaufen, wie z.B. Phasenumwandlungen oder Phaseninversion.

- Die Härtungstemperaturen liegen zwischen 75 und 250°C, bevorzugt
- 25 zwischen 90 und 200°C, besonders bevorzugt zwischen 100 und 180°C. Die Dauer und die Temperatur der Erwärmung beeinflussen den Aushärtungsgrad. Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist, dass ihre Härtung bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen erfolgen kann.

30

- Die Aushärtung kann auch in zwei oder mehr Stufen erfolgen. So kann z.B. in einem ersten Schritt die Härtungstemperatur und -zeit so gewählt werden, dass nur ein geringer Härtungsgrad erreicht wird und weitgehend vollständige Aushärtung in einem zweiten Schritt erfolgt. Dieser zweite Schritt kann räumlich und
- 35 zeitlich getrennt vom ersten Schritt erfolgen. Dadurch wird beispielsweise die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von mit Bindemittel imprägnierten Halbzeugen möglich, die an anderer Stelle verformt und ausgehärtet werden
- 40 können.

- Als teilchen- oder faserförmige Substrate kommen Fasern, Schnitzel oder Späne in Betracht. Dabei kann es sich um solche aus nachwachsenden Rohstoffen oder um synthetische oder natürliche
- 45 Fasern, z.B. aus Kleiderabfällen handeln. Als nachwachsende Rohstoffe seien insbesondere Sisal, Jute, Flachs, Kokosfasern, Ke-

nauf, Bananenfaser, Hanf und Kork genannt. Besonders bevorzugt sind Holzfasern oder Holzspäne.

Die Formkörper haben bevorzugt eine Dichte von 0,2-1,4 g/cm³ bei 23°C. Als Formkörper kommen insbesondere Platten und Formteile mit unregelmäßiger Kontur in Betracht. Ihre Dicke beträgt im Allgemeinen mindestens 1 mm, vorzugsweise mindestens 2 mm, ihre Oberfläche beträgt typischerweise 200 bis 200 000 cm². In Betracht kommen insbesondere Automobilinnenteile, z.B. Türinnenverkleidungen, Armaturenräger, Hutablagen.

Die Gewichtsmenge des verwendeten Bindemittels beträgt im Allgemeinen 0,5-50 Gew.-%, vorzugsweise 1-40 Gew.-% (Bindemittel fest), bezogen auf das Substrat (Fasern, Schnitzel oder Späne).

Die Mischung aus Fasern, Schnitzeln und Spänen und dem Bindemittel kann z.B. bei Temperaturen von 10-150°C vorgetrocknet werden und anschließend, z.B. bei Temperaturen von 50-250°C, vorzugsweise 100-240°C und besonders bevorzugt 120-225°C und Drücken von im allgemeinen 2-1000 bar, vorzugsweise 10-750 bar, besonders bevorzugt 20-500 bar zu den Formkörpern verpreßt werden.

Die Bindemittel eignen sich insbesondere zur Herstellung von Holzwerkstoffen wie Holzspanplatten und Holzfaserplatten (vgl. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage 1976, Band 12, S. 709-727), die durch Verleimung von zerteiltem Holz, wie z.B. Holzspänen und Holzfasern, hergestellt werden können. Die Wasserfestigkeit von Holzwerkstoffen kann erhöht werden, indem man dem Bindemittel eine handelsübliche wässrige Paraffindispersion oder andere Hydrophobierungsmittel zusetzt, bzw. diese Hydrophobierungsmittel vorab oder nachträglich den Fasern, Schnitzeln oder Spänen zusetzt.

Die Herstellung von Spanplatten ist allgemein bekannt und wird beispielsweise in H.J. Deppe, K. Ernst Taschenbuch der Spanplattentechnik, 2. Auflage, Verlag Leinfelden 1982, beschrieben.

Es werden bevorzugt Späne eingesetzt, deren mittlere Spangröße zwischen 0,1 und 4 mm, insbesondere 0,2 und 2 mm liegt, und die weniger als 6 Gew.-% Wasser enthalten. Es können jedoch auch deutlich grobteiligere Späne und solche mit höherem Feuchtigkeitsgehalt eingesetzt werden. Das Bindemittel wird möglichst gleichmäßig auf die Holzspäne aufgetragen, wobei das Gewichtsverhältnis Bindemittel fest:Holzspäne vorzugsweise 0,02:1 bis 0,3:1 beträgt. Eine gleichmäßige Verteilung läßt sich beispiels-

weise erreichen, indem man das Bindemittel in feinverteilter Form auf die Späne aufsprüht.

Die beleimten Holzspäne werden anschließend zu einer Schicht mit
5 möglichst gleichmäßiger Oberfläche ausgestreut, wobei sich die Dicke der Schicht nach der gewünschten Dicke der fertigen Spanplatte richtet. Die Streuschicht wird bei einer Temperatur von z.B. 100-250°C, bevorzugt von 120-225°C durch Anwendung von Drücken von üblicherweise 10-750 bar zu einer Platte verpreßt. Die
10 benötigten Preßzeiten können in einem weiten Bereich variieren und liegen im Allgemeinen zwischen 15 Sekunden bis 30 Minuten.

Auch andere Naturfaserstoffe, wie Sisal, Jute, Hanf, Flachs, Kokosfasern, Bananenfaser und andere Naturfasern können mit den
15 Bindemitteln zu Platten und Formteilen verarbeitet werden. Die Naturfaserstoffe können auch in Mischungen mit Kunststofffasern, z.B. Polypropylen, Polyethylen, Polyester, Polyamid oder Polyacrylnitril verwendet werden. Diese Kunststofffasern können dabei auch als Cobindemittel neben dem erfindungsgemäßen Bindemittel
20 fungieren. Der Anteil der Kunststofffasern beträgt dabei bevorzugt weniger als 50 Gew.-%, insbesondere weniger als 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf alle Späne, Schnitzel oder Fasern. Die Verarbeitung der Fasern kann nach dem bei den Holzfaserplatten praktizierten Verfahren erfolgen.
25 Es können aber auch vorgeformte Naturfasermatten mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln imprägniert werden, gegebenenfalls unter Zusatz eines Benetzungshilfsmittels. Die imprägnierten Matten werden dann im bindemittelfeuchten oder vorgetrockneten Zustand z.B. bei Temperaturen zwischen 100-250°C und Drücken zwischen
30 10-100 bar zu Platten oder Formteilen verpreßt.

Bevorzugt haben die mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln imprägnierten Substrate beim Verpressen einen Restfeuchtegehalt von 3-20 Gew.-%, bezogen auf das zu bindende Substrat.

35

Die erfindungsgemäß erhaltenen Formkörper haben eine geringe Wasseraufnahme, eine niedrige Dickenquellung nach Wasserlagerung, eine gute Festigkeit und sind formaldehydfrei.

40 Die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen können weiterhin zur Herstellung von Schleifpapier und Schleifkörpern nach den üblichen mit Phenolharz als Bindemittel durchgeführten Herstellungsverfahren verwendet werden. Bei der Herstellung von Schleifpapieren wird auf ein geeignetes Trägerpapier zunächst eine Schicht
45 Bindemittel als Grundbinder aufgetragen (zweckmäßigerweise 10 g/m²). In den feuchten Grundbinder wird die gewünschte Menge an Schleifkorn eingestreut. Nach einer Zwischentrocknung wird eine

Deckbinderschicht aufgetragen (z.B. 5 g/m²). Das auf diese Weise beschichtete Papier wird anschließend zur Aushärtung noch (z.B. 5 Minuten lang bei 170°C) getempert.

- 5 Die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen sind weiterhin geeignet als Kernsandbindemittel zur Herstellung von Gußformen und Kernen für den Metallguß nach den üblichen Verfahren. Sie sind ferner geeignet als Bindemittel für Kokillendämmplatten und Mineralfaserdämmstoffe.

10

Außerdem kann man die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen für Beschichtungszwecke, z.B. als Bindemittel für Beschichtungs- und Imprägniermassen für Platten aus organischen und/oder anorganischen Fasern, nicht faserigen mineralischen Füllstoffen sowie

- 15 Stärke und/oder wässrigen Polymerisatdispersionen verwenden. Die Beschichtungs- und Imprägniermassen verleihen den Platten einen hohen Biegemodul. Die Herstellung derartiger Platten ist bekannt.

Die Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sind in der

20 Beschichtungsmasse im Allgemeinen in einer Menge von 1-65 Gew.-% enthalten. Der Anteil der inerten Füllstoffe liegt im Allgemeinen bei 0-85 Gew.-%, der Wasseranteil beträgt mindestens 10 Gew.-%.

Die Anwendung der Zusammensetzungen erfolgt in üblicher Weise

- 25 durch Auftragen auf ein Substrat, beispielsweise durch Sprühen, Rollen, Gießen oder Imprägnieren. Die aufgetragenen Mengen, bezogen auf den Trockengehalt der Zusammensetzung, betragen im Allgemeinen 2-100 g/m².

- 30 Die einzusetzenden Mengen an Zusatzstoffen sind dem Fachmann bekannt und richten sich im Einzelfall nach den gewünschten Eigenschaften und dem Anwendungszweck.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind auch als Bindemittel

35 für textile Flächengebilde einsetzbar. Zur Herstellung der textilen Flächengebilde wird das Bindemittel auf ein Gefüge von Fasern aufgebracht, gegebenenfalls ein Überschuß entfernt und das Bindemittel gehärtet.

- 40 Als Fasern sind z.B. Vliese aus Cellulose, Celluloseacetat, Ester und Ether der Cellulose, Baumwolle, Hanf, tierische Fasern, wie Wolle oder Haare und insbesondere Vliese von synthetischen oder anorganischen Fasern, z.B. Aramid-, Kohlenstoff-, Polyacrylnitril-, Polyester-, Mineral-, PVC- oder Glasfasern ge-
- 45 eignet.

Im Falle der Verwendung als Bindemittel für Faservliese können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen z.B. folgende Zusatzstoffe enthalten: Silikate, Silikone, borhaltige Verbindungen, Gleitmittel, Benetzungsmittel.

5

Das Bindemittel wird vorzugsweise im Gewichtsverhältnis Faser/Bindemittel (fest) von 10:1 bis 1:1, besonders bevorzugt von 6:1 bis 3:1 auf das Rohfaservlies z.B. durch Beschichten, Imprägnieren, Tränken aufgebracht.

10

Nach dem Aufbringen des Bindemittels auf das Rohfaservlies erfolgt im Allgemeinen eine Trocknung vorzugsweise bei 100-400°C, insbesondere 130-280°C, ganz besonders bevorzugt 130-230°C über einen Zeitraum von vorzugsweise 10 Sekunden bis 10 Minuten, insbesondere von 10 Sekunden bis 3 Minuten.

Das erhaltene, gebundene Faservlies weist eine hohe Festigkeit im trockenen und nassen Zustand auf. Die erfindungsgemäßen Bindemittel erlauben insbesondere kurze Trocknungszeiten und auch niedrige Trocknungstemperaturen.

Die gebundenen Faservliese, insbesondere Glasfaservliese eignen sich zur Verwendung als bzw. in Dachbahnen, als Trägermaterialien für Tapeten oder als Inliner bzw. Trägermaterial für Fußbodenbeläge z.B. aus PVC.

Bei der Verwendung als Dachbahnen werden die gebundenen Faservliese im Allgemeinen mit Bitumen beschichtet.

Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich durch Imprägnierung von Papier und anschließende schonende Trocknung nach den bekannten Verfahren sogenannte Lamine, z.B. für dekorative Anwendungen, herstellen. Diese werden in einem zweiten Schritt auf das zu beschichtende Substrat unter Einwirkung von Hitze und Druck auflaminiert, wobei die Bedingungen so gewählt werden, dass es zur Aushärtung des Bindemittels kommt.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen. Der Feststoffgehalt wurde aus dem Gewichtsverlust einer Probe von 1 g bestimmt, die 2 h bei 120°C in einem Umluft-Trockenschrank getrocknet wurde. Die Viskosität der Proben wurde mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters (Rheomat) der Fa. Paar Physica bei einer Schergeschwindigkeit von 250 s⁻¹ gemäß DIN 53109 bei 23°C bestimmt. Der K-Wert der Polyelektrolyte wurde in 1%iger wässriger Lösung analog zu DIN 53726 gemessen.

Beispiel 1:

In einem 4 l-Glasgefäß mit Ankerrührer (120 Upm) wurden 628 g Wasser, 682 g einer 44 Gew.-%igen wässrigen Lösung eines Natrium(acrylamidopropansulfonat)-Homopolymerisats (pH-Wert 4,4; K-Wert 8,2), 250 g einer 40 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Lipamin OK (Fa. BASF, ethoxyliertes Oleylmonoamin, mittlerer Ethoxylierungsgrad=12; mit Dimethylsulfat permanent quaterniert) vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 85°C wurden 5 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 1 und 10 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 2 zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 10 min bei 85°C anpolymerisiert. Anschließend wurden bei 85°C innerhalb von 4 h die Restmenge von Zulauf 1 und innerhalb von 4,5 h die Restmenge von Zulauf 2 räumlich getrennt kontinuierlich zugeführt. Das so hergestellte Polymerisat enthält 39,2% nichtflüchtige Anteile und hat einen pH-Wert von 4,6. Die Viskosität der erhaltenen Zusammensetzung beträgt 589 mPas.

Zulauf 1: 200 g Styrol
150 g n-Butylmethacrylat
150 g Ethylacrylat

Zulauf 2: 100 g vollentsalztes Wasser
5 g Natriumperoxodisulfat

25

Beispiel 2:

In einem 4 l-Glasgefäß mit Ankerrührer (120 Upm) wurden 359 g Wasser, 300 g einer 32 Gew.-%igen wässrigen Lösung eines Dimethylaminoethylacrylat-Homopolymerisats (permanent quaterniert mit Dimethylsulfat; pH-Wert 4,0; K-Wert 10,8), 167 g einer 30 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Disponil FES 77 (Fa. Henkel, Fettethersulfat, mittlerer Ethoxylierungsgrad=30) vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 85°C wurden 5 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 1 und 10 Gew.-% der Gesamtmenge von Zulaufen 2 und 3 zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 10 min bei 85°C anpolymerisiert. Anschließend wurden bei 85°C innerhalb von 3 h die Restmenge von Zulauf 1, 2 und 3 räumlich getrennt kontinuierlich zugeführt. Das so hergestellte Polymerisat enthält 37,5% nichtflüchtige Anteile und hat einen pH-Wert von 3,7. Die Viskosität der erhaltenen Zusammensetzung beträgt 854 mPas.

Zulauf 1: 350 g n-Butylacrylat
125 g Methylmethacrylat
150 g Acrylnitril

45

400 g vollentsalztes Wasser
33 g Disponil FES 77

Zulauf 2: 10 g tert-Butylhydroperoxid (10%ige wässrige Lösung)

5

Zulauf 3: 5 g Natriumbisulfit (20%ige wässrige Lösung)
40 g vollentsalztes Wasser

Beispiel 3:

10

In einem 4 l-Glasgefäß mit Ankerrührer (120 Upm) wurden 1200 g Sokalan CP 12 S (50 Gew.-%ige wässrige Lösung eines Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisats, mittlere Zusammensetzung ca. 50:50 Gew.-% AS:MS, pH-Wert ca. 1,8, mittlere molare Masse $M_w=3000$

15 g/mol) und 375 g einer 40 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Unipe-
rol AC (Fa. BASF, ethoxyliertes Oleylmonoamin, mittlerer Ethoxy-
lierungsgrad=12) vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 85°C
wurden 5 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 1 und 10 Gew.-% der
Gesamtmenge eines Zulauf 2 zugegeben. Die Reaktionsmischung wird
20 10 min bei 85°C anpolymerisiert. Anschließend wurden bei 85°C in-
nerhalb von 3 h die Restmenge von Zulauf 1 und innerhalb von 3,5
h die Restmenge von Zulauf 2 räumlich getrennt kontinuierlich zu-
geführt. Das so hergestellte Polymerisat enthält 63,7% nicht-
flüchtige Anteile und hat einen pH-Wert von 1,5. Die Viskosität
25 der erhaltenen Zusammensetzung beträgt 850 mPas.

Zulauf 1: 500 g Styrol
450 g Methylmethacrylat
150 g 2-Hydroxyethylacrylat

30

Zulauf 2: 80 g vollentsalztes Wasser
10 g Natriumperoxodisulfat

Beispiel 4:

35

In einem 4 l-Glasgefäß mit Ankerrührer (120 Upm) wurden 217 g ei-
ner 46 Gew.-%igen wässrigen Lösung eines Natriumstyrolsulfonat-
Homopolymerisats (pH-Wert 4,7 ; K-Wert 12,0), 100 g Lipamin OK
und 479 g vollentsalztes Wasser vorgelegt. Bei einer Innentempe-
40 ratur von 85°C wurden 5 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 1 und
10 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 2 zugegeben. Die Reakti-
onsmischung wird 10 min bei 85°C anpolymerisiert. Anschließend
wurden bei 85°C innerhalb von 4 h die Restmenge von Zulauf 1 und
innerhalb von 4,5 h die Restmenge von Zulauf 2 räumlich getrennt
45 kontinuierlich zugeführt. Das so hergestellte Polymerisat enthält

28,3% nichtflüchtige Anteile und hat einen pH-Wert von 3,6. Die Viskosität der erhaltenen Zusammensetzung beträgt 272 mPas.

5 Zulauf 1: 60 g Styrol
 60 g Methylmethacrylat
 80 g Ethylhexylacrylat

 Zulauf 2: 60 g vollentsalztes Wasser
 2 g Natriumperoxodisulfat

10

Beispiel 5:

15 In einem 4 l-Glasgefäß mit Ankerrührer (120 Upm) wurden 270 g von Luviquat FC 905 (Fa. BASF, 40 Gew.-%ige wässrige Lösung eines quaternierten Vinylimidazol-Vinylpyrrolidon-Copolymerisats, pH-Wert 6,0 ; K-Wert 14,8), 87 g Emulphor NPS 25 (Fa. BASF, 15 Gew.-%ige wässrige Lösung eines Nonylphenoethoxylats, mittlerer Ethoxylierungsgrad=25) und 200 g vollentsalztes Wasser vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 85°C wurden 5 Gew.-% der Gesamtmenge
20 eines Zulauf 1 und 10 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 2 zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 10 min bei 85°C anpolymerisiert. Anschließend wurden bei 85°C innerhalb von 4 h die Restmenge von Zulauf 1 und innerhalb von 4,5 h die Restmenge von Zulauf 2 räumlich getrennt kontinuierlich zugeführt. Das so hergestellte Poly-
25 merisat enthält 29,7% nichtflüchtige Anteile und hat einen pH-Wert von 3,2. Die Viskosität der erhaltenen Zusammensetzung beträgt 32 mPas.

30 Zulauf 1: 108 g Methylmethacrylat
 72 g 2-Ethylhexylacrylat
 172 g vollentsalztes Wasser
 18 g Lutensol AT 18 (Fa. BASF, 20 Gew.-%ige wässrige Lösung eines Fettalkoholethoxylats, mittlerer Ethoxylierungsgrad=18)

35

 Zulauf 2: 60 g vollentsalztes Wasser
 1,8 g Natriumperoxodisulfat

Beispiel 6:

40

 In einem 4 l-Glasgefäß mit Ankerrührer (120 Upm) wurden 429 g Sokalan PA 80 S (35 Gew.-%igen wässrigen Lösung eines Acrylsäure-Homopolymerisats, pH-Wert ca. 1,8; mittlere molare Masse $M_w=100$ kg/mol), 25 g von Noramox C 11 (Fa. Elf-Atochem, ethoxyliertes
45 Cocosfettamin, mittlerer Ethoxylierungsgrad=11) und 208 g vollentsalztes Wasser vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 85°C wurden 5 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 1 und 10 Gew.-% der

24

Gesamtmenge eines Zulauf 2 zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 10 min bei 85°C anpolymerisiert. Anschließend wurden bei 85°C innerhalb von 3 h die Restmenge von Zulauf 1 und innerhalb von 3,5 h die Restmenge von Zulauf 2 räumlich getrennt kontinuierlich zugeführt. Das so hergestellte Polymerisat enthält 36,9% nichtflüchtige Anteile und hat einen pH-Wert von 2,1. Die Viskosität der erhaltenen Zusammensetzung beträgt 398 mPas.

10 Zulauf 1: 125 g Methylmethacrylat
125 g n-Butylacrylat
2,5 g Methacrylsäure

15 Zulauf 2: 100 g vollentsalztes Wasser
2,5 g Natriumperoxodisulfat

Beispiel 7:

In einem 4 l-Glasgefäß mit Ankerrührer (120 Upm) wurden 270 g von Sokalan HP 80 (Fa. BASF, 35 Gew.-%ige wässrige Lösung eines Acrylsäure-Methylpolyglycolmethacrylat-Copolymerisats, pH-Wert 7,2; K-Wert 26), 80 g Lipamin OK und 321 g vollentsalztes Wasser vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 85°C wurden 5 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 1 und 10 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 2 zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 10 min bei 85°C anpolymerisiert. Anschließend wurden bei 85°C innerhalb von 4 h die Restmenge von Zulauf 1 und innerhalb von 4,5 h die Restmenge von Zulauf 2 räumlich getrennt kontinuierlich zugeführt. Das so hergestellte Polymerisat enthält 29,0% nichtflüchtige Anteile und hat einen pH-Wert von 6,4. Die Viskosität der erhaltenen Zusammensetzung beträgt 28 mPas.

35 Zulauf 1: 32 g Styrol
128 g n-Butylacrylat
72 g 2-Hydroxyethylacrylat

35 Zulauf 2: 80 g vollentsalztes Wasser
1,6 g Wako V 50 (Fa. Wako, Azo-Radikalstarter)

Beispiel 8:

40 In einem 4-l Glasgefäß mit Ankerrührer (120 Upm) wurden 240 g Sokalan CP 12 S, 87 g Cetyltrimethylammoniumbromid und 560 g vollentsalztes Wasser vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 85°C wurden 5 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 1 und 10 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 2 zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 10 min bei 85°C anpolymerisiert. Anschließend wurden bei 85°C innerhalb von 3 h die Restmenge von Zulauf 1 und innerhalb von 3,5

25

h die Restmenge von Zulauf 2 räumlich getrennt kontinuierlich zugeführt. Das so hergestellte Polymerisat enthält 28,6% nichtflüchtige Anteile und hat einen pH-Wert von 1,5. Die Viskosität der erhaltenen Zusammensetzung beträgt 7 mPas.

5

Zulauf 1: 100 g Styrol
90 g Methylmethacrylat
10 g 2-Hydroxyethylacrylat

10 Zulauf 2: 60 g vollentsalztes Wasser
2 g Natriumperoxodisulfat

Vergleichsbeispiel V-1:

15 In einem 4 l-Glasgefäß mit Ankerrührer (120 Upm) wurden 270 g von Sokalan CP 12 S, 250 g Disponil FES 77 und 875 g vollentsalztes Wasser vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 85°C wurden 5 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 1 und 10 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 2 zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 10 min
20 bei 85°C anpolymerisiert. Anschließend wurden bei 85°C innerhalb von 3 h die Restmenge von Zulauf 1 und innerhalb von 3,5 h die Restmenge von Zulauf 2 räumlich getrennt kontinuierlich zugeführt. Das so hergestellte Polymerisat enthält 35,2% nichtflüchtige Anteile und hat einen pH-Wert von 1,9. Die Viskosität der
25 erhaltenen Zusammensetzung beträgt 18 mPas.

Zulauf 1: 250 g Styrol
225 g Methylmethacrylat
25 g 2-Hydroxyethylacrylat

30

Zulauf 2: 200 g vollentsalztes Wasser
5 g Natriumperoxodisulfat

Vergleichsbeispiel V-2:

35

In einem 4 l-Glasgefäß mit Ankerrührer (120 Upm) wurden 240 g einer 32 Gew.-%igen wässrigen Lösung eines Dimethylaminoethylacrylat-Homopolymerisats (permanent quaterniert mit Dimethylsulfat; pH-Wert 4,0; K-Wert 10,8), 100 g Lipamin OK und 1200 g vollentsalztes Wasser vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 85°C wurden 5 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 1 und 10 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 2 zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 10 min bei 85°C anpolymerisiert. Anschließend wurden bei 85°C innerhalb von 4 h die Restmenge von Zulauf 1 und innerhalb von 4,5 h
45 die Restmenge von Zulauf 2 räumlich getrennt kontinuierlich zugeführt. Das so hergestellte Polymerisat enthält 23,5% nichtflüch-

tige Anteile und hat einen pH-Wert von 4,2. Die Viskosität der erhaltenen Zusammensetzung beträgt 80 mPas.

- 5 Zulauf 1: 280 g n-Butylacrylat
 100 g Methylmethacrylat
 20 g Acrylnitril
 20 g Lipamin OK
 131 g vollentsalztes Wasser

- 10 Zulauf 2: 100 g vollentsalztes Wasser
 4 g Natriumperoxodisulfat

Vergleichsbeispiel V-3:

- 15 In einem 4 l-Glasgefäß mit Ankerrührer (120 Upm) wurden 183 g Disponil FES 77 und 900 g vollentsalztes Wasser vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 85°C wurden 5 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 1 und 10 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 2 zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 10 min bei 85°C anpolymerisiert.
- 20 Anschließend wurden bei 85°C innerhalb von 4 h die Restmenge von Zulauf 1 und innerhalb von 4,5 h die Restmenge von Zulauf 2 räumlich getrennt kontinuierlich zugeführt. Nach dem Abkühlen wurden 330 g einer 32 Gew.-%igen wässrigen Lösung eines Dimethylaminoethylacrylat-Homopolymerisats (permanent quaterniert mit Dimethylsulfat; pH-Wert 4,0; K-Wert 10,8) zugesetzt. Das so hergestellte Polymerisat enthält 39,5% nichtflüchtige Anteile und hat einen pH-Wert von 3,9. Die Polymerdispersion war nicht stabil, es wurde allmähliche Sedimentation beobachtet.

- 30 Zulauf 1: 385 g n-Butylacrylat
 138 g Methylmethacrylat
 28 g Acrylnitril
 37 g Disponil FES 77
 167 g vollentsalztes Wasser

- 35 Zulauf 2: 100 g vollentsalztes Wasser
 5,5 g Natriumperoxodisulfat

Vergleichsbeispiel V-4:

- 40 In einem 4 l-Glasgefäß mit Ankerrührer (120 Upm) wurden 83 g Lipamin OK und 602 g vollentsalztes Wasser vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 85°C wurden 5 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 1 und 10 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 2 zugegeben.
- 45 Die Reaktionsmischung wird 10 min bei 85°C anpolymerisiert. Anschließend wurden bei 85°C innerhalb von 3 h die Restmenge von Zulauf 1 und innerhalb von 3,5 h die Restmenge von Zulauf 2 räum-

lich getrennt kontinuierlich zugeführt. Nach dem Abkühlen wurden 264 g von Sokalan HP 80 zugesetzt. Das so hergestellte Polymerisat enthält 26,0% nichtflüchtige Anteile und hat einen pH-Wert von 7,4. Die Viskosität der erhaltenen Zusammensetzung beträgt 15 5 mPas.

- Zulauf 1: 110 g Styrol
110 g n-Butylacrylat
11 g 2-Hydroxyethylacrylat
- 10 Zulauf 2: 60 g vollentsalztes Wasser
2,2 g Natriumperoxodisulfat

Vergleichsbeispiel V-5:

- 15 In einem 4 l-Glasgefäß mit Ankerrührer (120 Upm) wurden 300 g von Luviquat FC 905 (Fa. BASF, 40 Gew.-%igen wässrigen Lösung eines quaternierten Vinylimidazol-Vinylpyrrolidon-Copolymerisats, pH-Wert 6,0; K-Wert 14,8), 200 g Steinapol NLS (Fa. BASF, 15 20 Gew.-%ige wässrige Lösung von Natriumlaurylsulfat) und 303 g vollentsalztes Wasser vorgelegt. Dabei trat eine deutliche Trübung auf, die auch bei Temperaturerhöhung nicht wieder verschwand. Bei einer Innentemperatur von 85°C wurden 5 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 1 und 10 Gew.-% der Gesamtmenge eines 25 Zulauf 2 zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 10 min bei 85°C anpolymerisiert. Anschließend wurden bei 85°C innerhalb von 4 h die Restmenge von Zulauf 1 und innerhalb von 4,5 h die Restmenge von Zulauf 2 räumlich getrennt kontinuierlich zugeführt. Es wurde ein Latex mit einem hohen Koagulat-Anteil erhalten, der nicht fil- 30 trierbar oder weiterverarbeitbar war.

- Zulauf 1: 120 g Methylmethacrylat
80 g 2-Ethylhexylacrylat
20 g Lutensol AT 18 (Fa. BASF, 20 Gew.-%ige wässrige 35 Lösung eines Fettalkoholethoxylats, mittlerer Ethoxylierungsgrad=18)

- Zulauf 2: 100 g vollentsalztes Wasser
2,0 g Natriumperoxodisulfat

- 40 In Tabelle 1 ist die Stabilität der nach den obigen Beispielen erhaltenen Dispersionen aufgeführt. Die Prüfung auf Verdünnbarkeit wurde durch tropfenweise Zugabe der jeweiligen Probe zu etwa 50 g vollentsalztem Wasser bei 23°C unter Rühren durchgeführt. 45 Trat dabei ein Niederschlag oder eine Stippenbildung auf, so gilt die Probe als instabil gegenüber Verdünnung mit Wasser. Die Scherstabilität wurde durch Scherung der unverdünnten Proben mit

Hilfe eines Dispermats für 10 min bei 10000 U/min geprüft. Anschließend wurde die Probe auf einem Glasträger verstrichen und auf Koagulat bzw. Stippen (Feinkoagulat) untersucht. Bei einer deutlichen Erhöhung an Koagulat bzw. Stippen im Vergleich zur ungescherten Probe gilt die Probe als nicht scherstabil. Die Prüfung auf Elektrolytstabilität erfolgt durch tropfenweise Zugabe der jeweiligen Probe zu etwa 50 g wäßriger CaCl_2 -Lösung definierter Konzentration unter Rühren bei 23°C. Kommt es dabei zur Koagulation, ist die Elektrolytstabilität der Probe überschritten. In Tabelle 1 ist diejenige CaCl_2 -Konzentration angegeben, bei der die jeweilige Probe noch stabil ist.

Die erhaltenen Ergebnisse in Tabelle 1 machen deutlich, dass durch die Kombination eines Polyelektrolyten mit einem entgegengesetzt geladenen Tensid als Schutzkolloid-System bei der Emulsionspolymerisation Latizes erhalten werden, die eine hohe Elektrolyt- und vor allem Scherstabilität aufweisen, sich jedoch durch Verdünnen mit Wasser ausflocken lassen. Die Kombination gleich geladener Polyelektrolyte und Tenside hingegen führt zu Polymer-Dispersionen, die bei Verdünnung mit Wasser stabil sind. Die nachträgliche Zugabe eines Polyelektrolyten zu einer Polymer-Dispersion, die mit einem zum Polyelektrolyten entgegengesetzt geladenem Tensid stabilisiert ist, führt zu einem anderen Stabilitätsverhalten als die gleichzeitige Anwesenheit beider Komponenten während der Emulsionspolymerisation. In der Regel flockt der Latex aus. Ein Vergleich von Beispiel 5 und Vergleichsbeispiel V-5 macht deutlich, dass die Verwendung von ethoxylierten Tensiden die Stabilität der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in der Regel deutlich erhöht.

30

35

40

45

Tabelle 1: Stabilität der Patentbeispiele bei Verdünnung, Scherung und Elektrolytzusatz

5	Probe	Polarität von ...		FG	Koag.	Stabilität bei ...		
		Polyelektrolyt	Tensid			Verdünnung	Scherung	Elektrolytzusatz
10	Beispiel 1	neg.	pos.	39,2	<0,01	instabil	stabil	bis 10%
	Beispiel 2	pos.	neg.	37,5	0,02	instabil	stabil	bis 5%
	Beispiel 3	neg.	pos.	63,7	0,11	instabil	stabil	bis 1%
	Beispiel 4	neg.	pos.	28,3	0,02	instabil	stabil	bis 5%
15	Beispiel 5	pos.	neg.	29,7	0,08	instabil	stabil	bis 25%
	Beispiel 6	neg.	pos.	36,9	0,07	instabil	stabil	bis 5%
	Beispiel 7	neg.	pos.	29,0	<0,01	instabil	stabil	bis 25%
	Beispiel 8	neg.	pos.	28,6	2,00	instabil	stabil	bis 5%
20	Vergleich V-1	neg.	neg.	35,2	0,02	stabil	instabil	bis 10%
	Vergleich V-2	pos.	pos.	23,5	<0,01	stabil	instabil	bis 1%
	Vergleich V-3	pos.*	neg.	Latex instabil; Polymer sedimentiert				
	Vergleich V-4	neg.*	pos.	26,0	1,53	bedingt	instabil	bis 5%
	Vergleich V-5	pos.	neg.	Latex instabil; hoher Koagulat-Anteil				

25 * nachträglich zudosiert

Ein weiteres Charakteristikum der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist, dass sich Härte und Festigkeit des nach Trocknung erhaltenen Filmes durch nachträgliches Tempern bei Temperaturen oberhalb von 80°C, bevorzugt oberhalb von 120°C in der Regel deutlich erhöhen lassen. Dieser Härteanstieg kann z.B durch Messung der Pendelhärte nach König gemäß DIN 53157 gemessen werden. Zur Demonstration dieses Effektes wurden aus den Proben der Patentbeispiele 1, 4 und 8 Filme von etwa 100 mm Dicke auf Glasträger durch mehrtägiges Trocknen bei 23°C hergestellt. Die Pendelhärte dieser Filme wurde ungetempert sowie nach Temperung für 10 min bei 100°C bzw. 160°C bestimmt. Dabei wurde ein Pendelhärtemeßgerät der Fa. Byk Mallinckrodt GmbH verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse, aufgeführt in Tabelle 2, machen deutlich, dass bereits ein zehnmütiges Tempern bei 100°C und insbesondere bei 160°C zu einem signifikanten Anstieg der Pendelhärte, also der Filmhärte führt.

Tabelle 2: Pendelhärte (in Pendelsekunden) der Filme vor und nach der Temperung

	ungetempert	10 min bei 100°C	10 min bei 160°C
5	Beispiel 1	52	128
	Beispiel 4	27	91
	Beispiel 8	105	234

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Polymerdispersion, enthaltend
 - i) in einem wässrigen Medium dispergierte Polymerpartikel aus Einheiten ethylenisch ungesättigter Monomere,
 - ii) einen wasserlöslichen polymeren Polyelektrolyten, der entlang eines polymeren Gerüsts eine Vielzahl ionischer Gruppen einheitlichen Ladungscharakters oder hierzu ionisierbarer Gruppen trägt, und
 - iii) ein ionisches Tensid, das eine ionische Gruppe mit zu dem polymeren Polyelektrolyten entgegengesetztem Ladungscharakter oder eine hierzu ionisierbare Gruppe trägt.
2. Polymerdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyelektrolyt und das ionische Tensid in einem Gewichtsverhältnis auf Feststoffbasis von 20:1 bis 1:1 vorliegen.
3. Polymerdispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich ein nicht-ionisches Tensid enthält.
4. Polymerdispersion nach Anspruch 1, 2, oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyelektrolyt aus Einheiten ethylenisch ungesättigter Monomere aufgebaut ist und zu 20-100 Gew.-%, bezogen auf die gesamten Monomereinheiten, aus Einheiten ethylenisch ungesättigter C₃-C₈-Monocarbonsäuren; C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren oder deren Halbestern; Sulfonsäuren; Schwefelsäurehalbester oder Phosphonsäuren und/oder Salzen davon besteht und das ionische Tensid ein quaternäres Ammoniumsalz ist, das mindestens eine Kohlenwasserstoffkette von wenigstens 6 Kohlenstoffatomen umfasst.
5. Polymerdispersion nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyelektrolyt aus Einheiten ethylenisch ungesättigter Monomere aufgebaut ist und zu 20-100 Gew.-%, bezogen auf die gesamten Monomereinheiten, aus Einheiten ethylenisch ungesättigter Sulfonsäuren, Schwefelsäurehalbester oder Phosphonsäuren und/oder Salzen davon besteht und das ionische Tensid ein Amin, das mindestens eine Kohlenwasserstoffkette von wenigstens 6 Kohlenstoffatomen umfasst, oder eine protonierte Form davon ist.

6. Polymerdispersion nach Anspruch 1, 2, oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyelektrolyt aus Einheiten ethylenisch ungesättigter Monomere aufgebaut ist und zu 20-100 Gew.-%, bezogen auf die gesamten Monomereinheiten, aus Einheiten monoethylenisch ungesättigter Monomeren besteht, die eine quaternäre Ammoniumgruppe oder eine protonierbare Aminogruppe tragen.
7. Polymerdispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyelektrolyt einen Polymerisationsgrad von weniger als 2000 aufweist.
8. Polymerdispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerpartikel in einpolymerisierter Form enthalten:
- 60-100 Gew.-%, bezogen auf die gesamten Monomereinheiten, C₁-C₁₂-Alkyl(meth)acrylate, vinylaromatische Verbindungen oder Vinylester von C₂- bis C₁₂-Monocarbonsäuren und
 - 0-40 Gew.-% (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylnitril, C₂- bis C₈-Hydroxy(meth)acrylat, (Meth)acrylamid oder Glycidyl(meth)acrylat.
9. Polymerdispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyelektrolyt und die Polymerpartikel in einem Gewichtsverhältnis auf Feststoffbasis von 5:1 bis 1:10 vorliegen.
10. Verfahren zur Herstellung einer Polymerdispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem wässrigen Medium wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer in Gegenwart einer Kombination eines wasserlöslichen polymeren Polyelektrolyten, der entlang eines polymeren Gerüsts eine Vielzahl ionischer Gruppen einheitlichen Ladungscharakters oder hierzu ionisierbarer Gruppen trägt, und eines ionischen Tensids, das eine ionische Gruppe mit zu dem polymeren Polyelektrolyten entgegengesetztem Ladungscharakter oder eine hierzu ionisierbare Gruppe trägt, radikalisch polymerisiert.
11. Verwendung einer Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Bindemittel für Formkörper, textile Flächengebilde, Klebstoffe oder für Beschichtungszwecke.

12. Verfahren zum Herstellen von zwei- oder dreidimensionalen Gebilden, bei dem eine Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 9 mit einem teilchen- oder faserförmigen Substrat in Kontakt gebracht wird und einem Härtungsschritt unterzogen wird.

5

13. Verfahren zum Herstellen von zwei- oder dreidimensionalen Gebilden, bei dem eine Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, ein teilchen- oder faserförmiges Substrat und eine wässrige Phase miteinander in Kontakt gebracht werden, wobei die Polymerpartikel koaguliert werden, gegebenenfalls überschüssige wässrige Phase entfernt wird und das Gemisch von Substrat und koagulierten Polymerpartikeln einem Härtungsschritt unterzogen wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

